

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 83–103
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09824

Koordinationsambivalenz und fluktuierendes Verhalten bei ein- und zweikernigen Wolframpentacarbonyl-Komplexen des Pteridins und seiner Deazaderivate

Christian Bessenbacher und Wolfgang Kaim *

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 24. Januar 1989)

Abstract

The mono- and binuclear pentacarbonyl tungsten complexes of highly ambidentate pteridine (1,3,5,8-tetraazanaphthalene), the parent heterocycle of the biochemically important pterins, and of its deaza derivatives 1,5-naphthyridine, 1,4,5- and 1,4,6-triazanaphthalene have been synthesized. Unambiguous identification of coordination sites was only possible by use of high resolution ^1H NMR because the chemical shifts and spin-spin coupling constants are characteristically affected by $\text{W}(\text{CO})_5$ -coordination to neighbouring nitrogen centers. Fluxional behaviour with respect to the peri coordination sites was observed for the mononuclear complex of 1,4,5-triazanaphthalene and for the binuclear pteridine system, competition between the more basic pyridine or pyrimidine and the better π backdonating pyrazine N centers leads to various positions for the non-degenerate equilibria between linkage isomers. Cyclic voltammetry and solvent-dependent charge transfer absorption spectra of the complexes reveal low-lying π^* levels which can become populated after chemical or electrochemical reduction, the spin distribution in the centrosymmetric binuclear complex of 1,5-naphthyridine anion radical has been fully characterized using ESR and results from molecular orbital calculations.

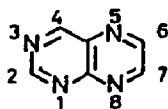
Zusammenfassung

Ein- und zweikernige Pentacarbonylwolfram-Komplexe des hochgradig ambidenten Pteridins (1,3,5,8-Tetraazanaphthalin), des Stammheterocyclus der biochemisch wichtigen Pterine, sowie seiner Deaza-Derivate 1,5-Naphthyridin, 1,4,5- und 1,4,6-Triazanaphthalin wurden dargestellt. Eindeutige Identifizierung der Koordinationsstellen war nur durch hochauflösende ^1H -NMR-Spektroskopie möglich, da chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten in charakteristischer Weise durch $\text{W}(\text{CO})_5$ -Koordination an benachbarten N-Zentren beeinflusst werden. Für den einkernigen Komplex des 1,4,5-Triazanaphthalins und den zweikernigen Pteridin-Komplex wurde fluktuierendes Verhalten des Metallfrag-

ments in bezug auf die peri-ständigen Stickstoffzentren festgestellt, die Konkurrenzsituation zwischen den stärker basischen Pyridin- oder Pyrimidin-Stickstoffatomen einerseits und den besser π -rückbindenden Pyrazin-Stickstoffzentren andererseits führt zu unterschiedlichen Positionen der nichtentarteten Gleichgewichte zwischen Stellungsisomeren. Cyclische Voltammetrie und lösungsmittelabhängige Charge-Transfer-Absorptionsspektren der Komplexe zeigen niedrig liegende π^* -Orbitale an, welche durch chemische oder elektrochemische Reduktion populiert werden können. Die Spinverteilung im inversionssymmetrischen Zweikernkomplex des 1,5-Naphthyridin-Radikalanions konnte ESR-spektroskopisch und durch Korrelation mit Molekülorbital-Rechenergebnissen vollständig analysiert werden.

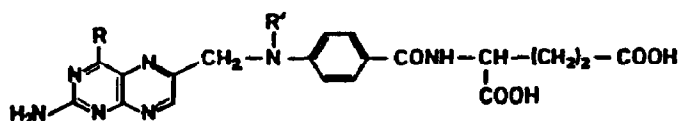
Pteridin ist der Name für das 1,3,5,8-Tetraazanaphthalin oder Pyrazino[2,3-*d*]pyrimidin-Ringsystem (1), den Stammheterocyclus vieler biochemisch bedeutender Verbindungen [1]. Zu den wichtigsten Derivaten gehört dabei die Folsäure (1), die essentiell an der Biosynthese von Purinbasen und Aminosäuren und damit am Wachstum von Organismen beteiligt ist [1–3]. Verschiedene Pharmazeutika wie etwa das Methotrexat, ein Inhibitor der DNA-Synthese und Cytostatikum, basieren ebenfalls auf der Pteridin-Struktur [3,4]. Weiterhin enthält der in Molybdoenzymen (Sulfit- und Xanthin-Oxidase sowie Nitrat-Reduktase) gefundene Molybdän-Cofaktor, das "Molybdopterin", einen Pteridin-Ring [5,6].

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Koordinationszentren existieren zahlreiche verschiedene Koordinationsmöglichkeiten in natürlich vorkommenden Pteridinen [5,7–9]. Allein schon der Stammheterocyclus ist als 1,3,5,8-Tetraazanaphthalin bereits ein sehr komplizierter ambidenter Ligand. Er besitzt vier nicht-äquivalente Koordinationszentren, von denen die Positionen 1 und 8 in peri-Stellung zueinander stehen; zwischen diesen beiden Zentren sind daher Platzwechselvorgänge eines Metallfragments besonders leicht möglich [10]. Existieren für einen einkernigen Komplex mithin vier prinzipielle Alternativen für η^1 -N-Koordination, so erhöht sich diese Zahl für einen zweikernigen Komplex auf sechs. Als

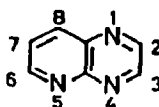
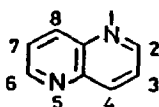


(1)

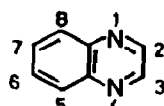
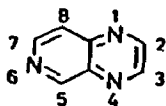
Pteridin (pte)



Folsäure $R = OH; R' = H$
Methotrexat $R = NH_2, R' = CH_3$



1,5-Naphthyridin (npt) 1,4,5-Triazanaphthalin (1,4,5-tan) (2)



1,4,6-Triazanaphthalin (1,4,6-tan) Chinoxalin (quin)

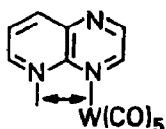
10-Zentren- π -System mit vier elektronegativen Imin-Stickstoffatomen besitzt Pteridin ein niedrig liegendes unbesetztes Molekülorbital (LUMO), ist also sehr π -elektronenarm und daher leicht reduzierbar [11,12]. Aus dem gleichen Grunde ist Pteridin jedoch nur eine schwache Base, abgeschätzte pK_{BH^+} -Werte [13] für Pteridin betragen -1.7 , -2.6 , -4.0 , und -5.5 für die Zentren 1, 3, 5 und 8 [14] (pK_{BH^+} ist die Säurekonstante der zu B konjugierten Säure [13]).

Hilfreiche Modelle für eine erste detaillierte Untersuchung der Koordinationschemie von Pteridin (pte) sind die mittels Austausch von Stickstoffzentren durch CH-Einheiten zugänglichen "Deaza"-Derivate. Heterocyclischen Nomenklaturregeln folgend [15] wird 1-Deazapteridin als 1,4,6-Triazanaphthalin (1,4,6-tan), 3-Deazapteridin als 1,4,5-Triazanaphthalin (1,4,5-tan), 3,8-Dideazapteridin als 1,5-Naphthyridin (npt) und 1,3-Dideazapteridin als Chinoxalin (quin) bezeichnet (2).

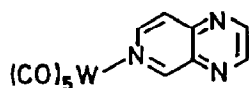
Der Ersatz von N durch CH verringert die Koordinationsmöglichkeiten und ist nicht nur für ein Verständnis der Funktion der einzelnen Zentren sehr nützlich [12]; er kann auch als Leitfaden für ein systematisches Entwerfen von Aza- und Deaza-modifizierten Coenzymen dienen, die oft signifikant unterschiedliche Reaktivität und interessante physiologische Effekte zeigen [16–19].

Die berechneten bzw. experimentell ermittelten σ -Basizitäten jedes Stickstoffzentrums dieser Derivate sind bekannt [12,14,20,21]; nach Spanget-Larsen [20] können die pK_{BH^+} -Werte von aza-aromatischen Verbindungen mit zwei oder mehr nicht-äquivalenten Azapositionen abgeschätzt werden. Generell weisen die Stickstoffatome in Pyridin- oder Pyrimidin-Ringen höhere pK_{BH^+} -Werte auf als die Pyrazin-N-Zentren [21,22]. Andererseits jedoch zeigen HMO-Rechnungen [12], daß die Pyrazin-Stickstoffatome durchgängig die Zentren mit den höchsten π -Molekülorbitalkoeffizienten c_{N^2} (LUMO) im untersten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) sind und daher die beste π -Rückbindung mit einem π -elektronenreichen Metallfragment wie etwa $W(CO)_5$ erlauben sollten. Es besteht daher die interessante Situation, daß das Verhältnis von σ -Bindung und π -Rückbindung für verschiedene potentielle Koordinationzentren gleichen Typs unterschiedlich ist und somit a priori-Voraussagen der Koordinationsstelle nicht unmittelbar möglich sind.

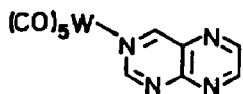
Berichtet wird im folgenden über ein- und zweikernige $W(CO)_5$ -Komplexe der in (2) aufgeführten Liganden; Komplexe des Chinoxalins sind bereits beschrieben worden [23,24]. Folgende neue Wolfram(0)pentacarbonyl-Komplexe wurden syn-



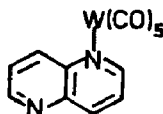
($N^4 \leftrightarrow N^8$ -1,4,5-Triazanaphthalin)-
pentacarbonylwolfram



(N^6 -1,4,6-Triazanaphthalin)-
pentacarbonylwolfram

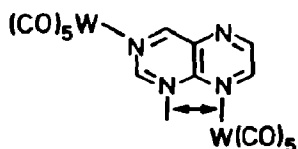


(N^3 -Pteridin)pen-
ta-carbonylwolfram

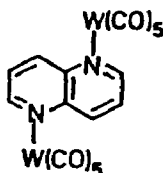


(N^1 -Naphthyridin)pen-
ta-carbonylwolfram

(3)



($N^3; N^1 \leftrightarrow N^8$ -Pteridin)-
decacarbonyldiwolfram



(1,5-Naphthyridin)deca-
carbonyldiwolfram

thetisiert: ($N^4 \leftrightarrow N^5$ -1,4,5-Triazanaphthalin)pentacarbonylwolfram, (N^6 -1,4,6-Triazanaphthalin)pentacarbonylwolfram, (N^3 -Pteridin)pentacarbonylwolfram, (N^1 -Naphthyridin)pentacarbonylwolfram sowie die zweikernigen Komplexe ($N^3; N^1 \leftrightarrow N^8$ -Pteridin)decacarbonyldiwolfram und (1,5-Naphthyridin)decacarbonyldiwolfram (3).

Argumente für den angegebene Koordinationsmodus kommen aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und cyclischer Voltammetrie, wie im folgenden dargelegt wird. Die Komplexe wurden durch Umsetzung der Liganden (2) mit photochemisch erzeugtem $(\text{THF})\text{W}(\text{CO})_5$ dargestellt [25,26]. Wird ein äquimolares Verhältnis zwischen Metallcarbonyl und Ligand gewählt, dann werden meist problemlos die einkernigen Komplexe erhalten; die Darstellung des sehr dissoziationsempfindlichen $(\text{pte})\text{W}(\text{CO})_5$ konnte auch durch direktes Bestrahlen von Hexacarbonyl und Pteridin in Toluol bei -20°C erfolgen.

Der zweikernige Komplex des 1,5-Naphthyridins läßt sich durch Umsetzen von $(\text{npt})\text{W}(\text{CO})_5$ mit einem weiteren Äquivalent $(\text{THF})\text{W}(\text{CO})_5$ synthetisieren [24,27]; die Verbindung dissoziiert jedoch rasch wieder in vielen Lösungsmitteln. Ein zweikerniger Komplex des Pteridins läßt sich erhalten, indem der Ligand im molaren Verhältnis von 1/2 mit dem Solvenskomplex bei 0°C umgesetzt wird. Der Zweikernkomplex löst sich nur in polareren Solventien, in denen er allerdings nur mäßig beständig ist. Bei analog geführten Ansätzen mit 1,4,5- und 1,4,6-Triazanaphthalin wird im ersten Fall lediglich der einkernige Komplex erhalten, mit 1,4,6-tan konnte dagegen ein labiles, zweikerniges Produkt gewonnen werden.

Tabelle 1

Carbonylschwingungsfrequenzen ν (cm⁻¹) in THF-Lösung

Komplex	$\nu(\text{CO})$		
	A ₁	E ₁	A ₁
(npt)W(CO) ₅	2030w	1920vs	1900s
(npt)W ₂ (CO) ₁₀ ^a	2040w	1940vs	1920s
(1,4,5-tan)W(CO) ₅	2030w	1930vs	1890s
(1,4,6-tan)W(CO) ₅	2050w	1930vs	1900s
(pte)W(CO) ₅	2025w	1920vs	1890sh
(pte)W ₂ (CO) ₁₀	2025w	1920vs	1890sh

^a In Cyclohexan-Lösung.

Carbonylschwingungsspektren

Sämtliche Komplexe zeigen IR-spektroskopisch im Bereich der Carbonylschwingungsfrequenzen drei Absorptionen mit dem typischen Aufspaltungsmuster für Pentacarbonyle LM(CO)₅; man erhält eine intensitätsschwächere ("verbotene") Bande und zwei erlaubte Schwingungsübergänge [28] (Tab. 1).

Die ein- und zweikernigen Komplexe zeigen insgesamt keine IR-spektroskopisch signifikanten Unterschiede, was auf eine starke Ähnlichkeit der Koordinationszentren in diesen Liganden schließen läßt. Für eine Analyse des Koordinationsmodus sind daher andere Methoden wie etwa hochauflösende ¹H-NMR-Spektroskopie erforderlich.

¹H-NMR-Spektren

Eine Zuordnung von ¹H-NMR-Signalen ist bei N-Heterocyclen allein aufgrund von Spin-Spin-Kopplungskonstanten *J* möglich, diese oft charakteristischen Werte sind umso geringer je näher das N-Zentrum liegt [15,29]. Ein weiterer Anhaltspunkt für die Zuordnung ist die Verschiebung von Protonensignalen durch Koordination des nullwertigen Metalls; in wenig polaren, insbesondere in aromatischen Lösungsmitteln sind diese Verschiebungen oft sehr ausgeprägt [30–32]. Innerhalb von aromatischen Heterocyclen des Pyridin-Typs beobachtet man generell deutliche Verschiebungen von *ortho*- und auch *para*-ständigen Protonen nach Koordination an einem N-Zentrum, während *meta*-ständige Protonen nur geringe oder gar gegenläufige Effekte zeigen [31]. Hier zeigt sich der Effekt von Charge-Transfer-Wechselwirkungen durch Beimischung (paramagnetischer) CT-angeregter Zustände zum Grundzustand auf die NMR-Verschiebung; derartige Effekte auf ¹H-[30–32] und Metallisotop-NMR-Daten [33] sind bereits mit ESR-Resultaten von Radikalanion-Komplexen und mit hierfür berechneten Spindichten korreliert worden. Da die Koordination eines Metallzentrums an einem Azin-Stickstoffatom die LUMO-Elektronendichte an *ortho*- und *para*-ständigen CH-Zentren stärker beeinflußt als *meta*-ständige CH-Zentren, ist der im weiteren herangezogene Sachverhalt auch aus dieser Sichtweise begründet. Tabelle 2 zeigt die ¹H-NMR-Daten der hier untersuchten freien und komplexierten Heterocyclen zusammen mit der nachstehend diskutierten Zuordnung.

Tabelle 2
¹H-NMR-Daten von Pteridin und Deazaderivaten sowie von deren Wolframpentacarbonylkomplexen in CDCl₃

Verbindung	Chemische Verschiebung, δ (ppm)								Kopplungskonstanten (Hz)					
	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	J _{2,3}	J _{2,4}	J _{3,4}	J _{6,7}	J _{6,8}	J _{7,8}	
npt	8.93	7.50	8.33		8.93	7.50	8.33	4.0	2.0	8.0	4.0	2.0	8.0	
(npt)W(CO) ₅	9.53	7.56	8.92		9.01	7.80	8.58	5.1	1.4	8.5	4.1	1.3	8.9	
1,4,6-tan	8.91	8.98		9.52		8.80	7.90	1.7				5.8		
(1,4,6-tan)W(CO) ₅	8.97	9.03		9.82		8.89	7.84	1.7				6.4		
1,4,5-tan	8.90	9.03			9.15	7.69	8.44	1.7			4.1	1.9	8.4	
(N(4)-1,4,5-tan)W(CO) ₅	8.84	9.63			9.29	7.91	8.50	2.4			4.1	1.8	8.4	
(N(5)-1,4,5-tan)W(CO) ₅	9.06	9.21			9.74	7.75	8.70	1.8			5.1	1.5	8.4	
pie	9.65		9.80		9.10	9.29					1.7			
(N(3)-pie)W(CO) ₅	9.72		10.17		9.17	9.33			1.2		1.7			
(N(1),N(3)-pie)W ₂ (CO) ₁₀	9.78		10.21		8.91	9.85			^a		1.7			
(N(3),N(8)-pie)W ₂ (CO) ₁₀	9.81		10.21		9.20	9.38			1.0		2.6			

^a Nicht aufgelöst.

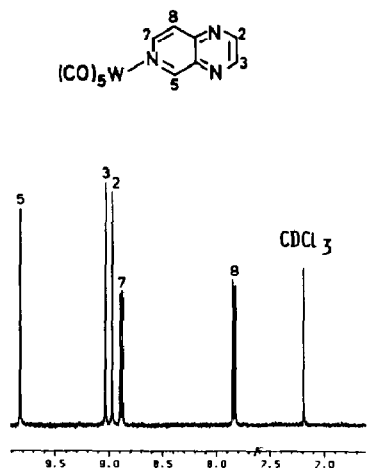


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, Tieffeldausschnitt) von (N(6)-1,4,6-Triazanaphthalin)penta-carbonylwolfram in CDCl_3 .

Für den eindeutigen Fall des Komplexes $(\text{npt})\text{W}(\text{CO})_5$ sollen die Argumente für eine Zuordnung von $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen erläutert werden. Koordination des Metallfragments an nur einem Stickstoffzentrum des npt liefert zwei ABC-Kopplungsmuster mit den charakteristischen Kopplungskonstanten für Pyridin-Ringe [15,29]. Geringe Tieffeldverschiebung wird für den nicht koordinierten Ring angenommen, von der größten Verschiebung ist das dem Koordinationszentrum benachbarte Proton H(2) betroffen. An zweiter Stelle steht das zum Koordinationszentrum *para*-ständige H(4). Das zum Koordinationszentrum *peri*-ständige Proton H(8) ist interessanterweise ebenfalls relativ stark entschirmt. Eine Analyse der Kopplungskonstanten zeigt, daß sich $J_{2,4}$ durch Koordination *verringert* und $J_{2,3}$ *erhöht* hat (Tab. 2). Aufgrund der leichten Dissoziation des zweikernigen npt-Komplexes konnte hiervon kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

Die Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Fig. 1) vom einkernigen Komplex des 1,4,6-Triazanaphthalins erfolgt durch Anwendung der dargelegten Kriterien. Während die Protonenresonanzen im Pyrazinring durch Koordination des Metallfragmentes kaum beeinflusst werden, erfahren insbesondere die in unmittelbarer Nachbarschaft zu N(6) liegenden Protonen H(5) und H(7) eine starke Entschirnung (Tab. 2). Das vom vermuteten Koordinationszentrum N(6) weiter entfernte *meta*-ständige Proton H(8) wird dagegen sogar stärker abgeschirmt. Evidenz für eine N(6) Koordination kommt auch aus der Tatsache, daß die Kopplungskonstante $J_{2,3}$ sowohl im Komplex als auch im freien Liganden 1.7 Hz beträgt; dagegen hat $J_{7,8}$ im Liganden den Wert 5.8 Hz, im Komplex jedoch 6.4 Hz. Auch hier war der zweikernige Komplex zu dissoziationslabil, um NMR-spektroskopisch untersucht werden zu können.

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des einkernigen 1,4,5-Triazanaphthalin-Komplexes sind bei Raumtemperatur in CDCl_3 unterschiedlich verbreitert (Fig. 2), was einen Platzwechsel, d.h. einen Austausch des Metallzentrums zwischen den beiden *peri*-ständigen Koordinationspositionen N(4) und N(5) vermuten läßt (4). Über ein solches Phänomen wurde am Beispiel der verwandten Komplexe (1,8-Naphthyridin) $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) berichtet [10,34]; hier handelt es sich jedoch

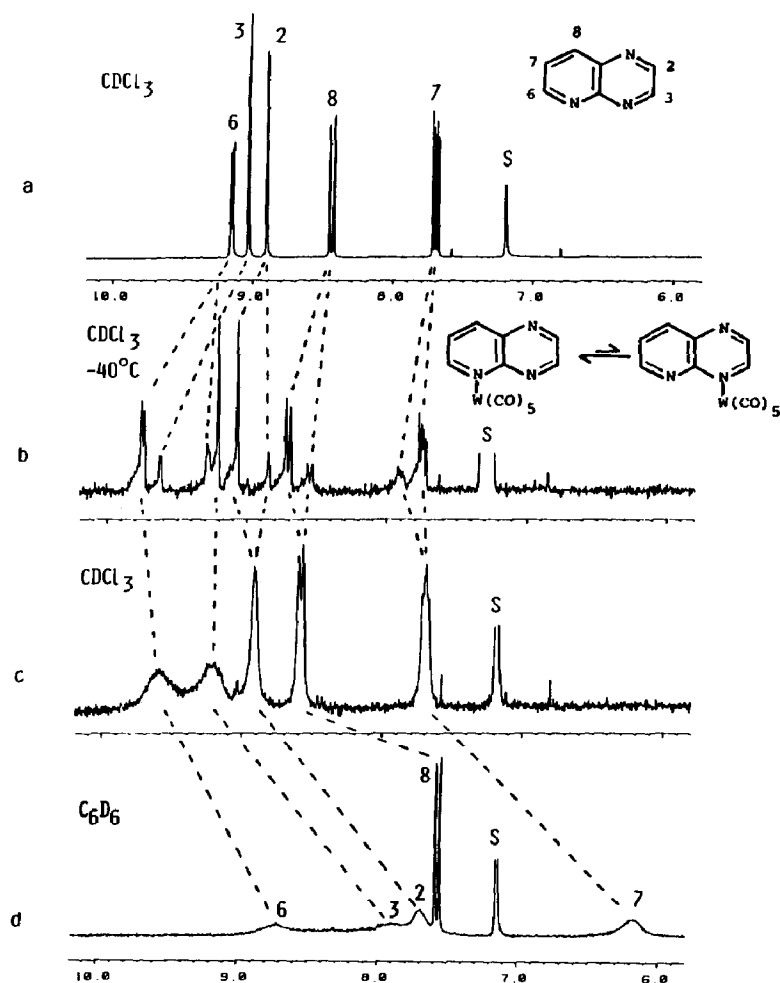
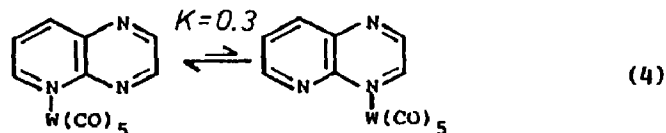


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektren (270 MHz, Tieffeldbereich) von (a) 1,4,5-Triazanaphthalin bei Raumtemperatur in CDCl_3 , sowie von (1,4,5-Triazanaphthalin)pentacarbonylwolfram (b) bei -40°C in CDCl_3 , (c) bei Raumtemperatur in CDCl_3 und (d) bei Raumtemperatur in C_6D_6 . Zusammengehörige Signale sind durch unterbrochene Linien verbunden; S = Lösungsmittelsignal.

nicht um eine "entartete" Umlagerung, so daß die Verknüpfungs-Isomeren unterschiedliche Energie und unterschiedliche Anteile im Gleichgewicht (4) aufweisen sollten.



Bei -40°C sind alle Protonensignale von (1,4,5-tan) W(CO)_5 gut aufgelöst und man beobachtet zwei im NMR-Spektrum deutlich unterscheidbare Verbindungen im Verhältnis von 3/1 (Fig. 2); die beiden N(4) und N(5)-koordinierten Isomeren (4). Entsprechend zeigen die den Koordinationzentren benachbarten Protonen H(3)

und H(6) die bei Raumtemperatur stärkste Verbreiterung, was wegen der stärkeren Aufspaltung und Hochfeldverschiebung im unpolaren aromatischen Lösungsmittel Benzol noch deutlicher hervortritt (Fig. 2). Hier ist dann nur noch H(8) aufgelöst, was ebenfalls für einen Platzwechsel am anderen "Molekül-Ende", d.h. zwischen N(4) und N(5) spricht.

Identifizierung und Zuordnung erfolgen wieder aufgrund der charakteristischen Kopplungskonstanten (AB- und ABC-System) und Verschiebungen durch Koordination. Allein aus der Tatsache, daß die stärkste Tieffeld-Verschiebung im Tieftemperaturspektrum von einem H(6) (Hauptbestandteil) und einem Pyrazin-singulett (Nebenbestandteil) herrührt, kann auf ein Verhältnis von 3/1 zugunsten des N(5)-koordinierten Isomeren geschlossen werden. In Übereinstimmung mit der so getroffenen Zuordnung ist die Verschiebung von H(8) größer bei N(5)-Koordination (*para*-Position), während das umgekehrte für H(7) gilt (*meta*-Effekt bei N(5)-Koordination). Koordination an N(4) im Pyrazin-Ring (Nebenbestandteil) verschiebt entsprechend *meta*-ständiges H(2) zu hohem Feld, wohingegen Koordination an N(5) Tieffeldverschiebung bewirkt. Die aufgrund des Kopplungsmusters nicht unterscheidbaren Pyrazin-Signale sind bei N(5)-Koordination gleich separiert wie im freien Liganden, während sie bei N(4)-Koordination (Nebenbestandteil) erwartungsgemäß deutlich aufspalten. Auch die Kopplungskonstanten bestätigen die in Tab. 2 getroffene Zuordnung: Man beobachtet Vergrößerung der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ bei N(4)-Koordination und von $J_{6,7}$ bei N(5)-Koordination. Im unpolaren Lösungsmittel C_6D_6 ist nicht nur der Effekt der selektiven Linienverbreiterung viel ausgeprägter als in $CDCl_3$ oder CD_3CN (außer für H(8)); damit zusammenhängend sind die Resonanzen aller Protonen des Komplexes zu hohem Feld verschoben [30,31]. In allen Lösungsmitteln liegen die beiden Isomeren im Verhältnis von 3/1 zugunsten des an N(5) koordinierten Liganden vor. Für den Energieunterschied $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ erhält man daraus einen Wert von -2.1 kJ/mol zugunsten der Pyridin(N(5)-Koordination; die Aktivierungsbarriere läßt sich wegen ähnlichen Koaleszenzverhaltens ($\sim 0^\circ C$) wie im (1,8-Naphthyridin)pentacarbonylwolfram [10] zu einem weitaus höheren Betrag, etwa 50 kJ/mol abschätzen.

Am schwierigsten ist die Zuordnung für die teilweise dissoziiert vorliegenden Komplexe des hochgradig ambidenten Pteridins, hier ist die Information durch die nur kleinen Kopplungskonstanten nicht immer eindeutig. Trotzdem kann gerade durch deren Analyse die Koordinationsstelle im einkernigen Komplex identifiziert werden. Die Kopplungskonstante $J_{6,7}$ im Pyrazin-Ring beträgt für den Liganden [35] wie auch für den Komplex 1.7 Hz; im freien Liganden wurde keine Kopplungskonstante $J_{2,4}$ gefunden [35], wogegen $J_{2,4}$ im Komplex 1.2 Hz beträgt. Hieraus kann schon geschlossen werden, daß die Koordinationsstelle im basischeren [14] Pyrimidin-Ring liegen sollte. Da H(2) und insbesondere H(4) im Vergleich mit dem freien Liganden die größte Tieffeldverschiebung erfahren, kann N(3) ($pK_{BH^+} = -2.6$) als Koordinationszentrum vermutet werden; Koordination an N(1) sollte zu umgekehrten Effekten für H(2) und H(4) und zu Linienverbreiterung durch N(1)/N(8)-Platzwechsel führen.

Das 1H -NMR-Spektrum des zweikernigen Pteridin-Komplexes zeigt bei Raumtemperatur ebenfalls Dissoziation, allerdings auch deutliche Linienverbreiterung (Fig. 3), es ist also hier zusätzlich mit einem N(1)/N(8)-Koordinationswechsel zu rechnen (5).

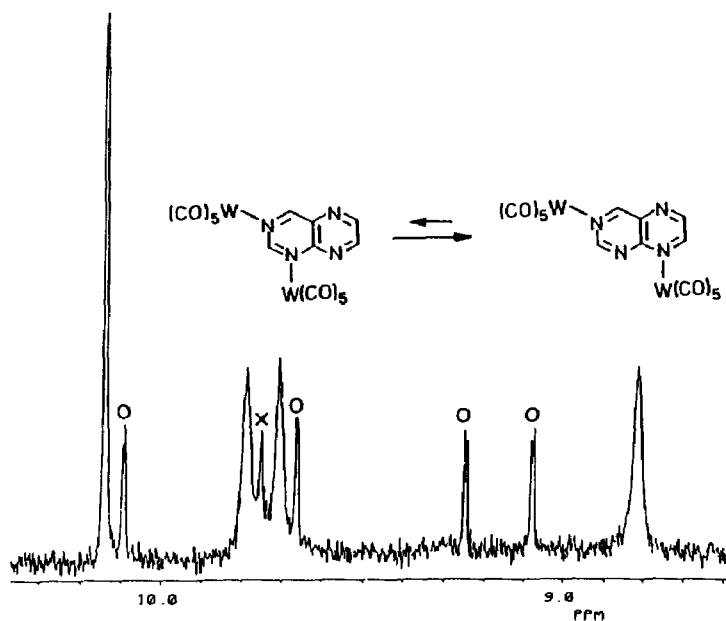


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, Tieffeldbereich) von $(\text{N}(3),\text{N}(1) \leftrightarrow \text{N}(8)\text{-Pteridin})\text{decacarbonyldiwolfram}$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur; \circ kennzeichnet den einkernigen Komplex, der durch Dissoziation des zweikernigen Komplexes entsteht, \times kann nicht zugeordnet werden (siehe auch Fig. 4).

Für einen dynamischen Austauschprozeß des Metallfragments zwischen den beiden verschiedenen [12] Stickstoffzentren $\text{N}(1)$ und $\text{N}(8)$ spricht auch hier das hochaufgelöste Tieftemperaturspektrum; bereits bei -10°C liegen neben den

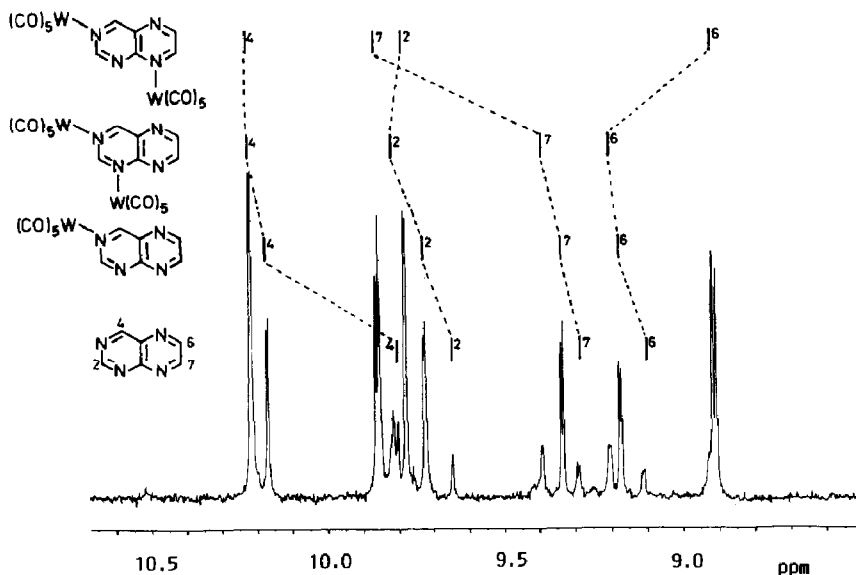


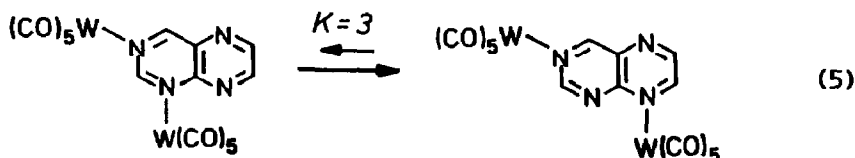
Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, Tieffeldbereich) des in CDCl_3 gelösten $(\text{pte})\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ bei -10°C . Die Zuordnung der Signale zeigt, daß neben den beiden Koordinationsisomeren $(\text{N}(3),\text{N}(1)$ - und $(\text{N}(3),\text{N}(8)\text{-Pteridin})\text{decacarbonyldiwolfram}$ noch der einkernige Komplex sowie der freie Ligand (Dissoziation).

Zerfallsprodukten Einkernkomplex und freier Ligand zwei im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheidbare Spezies im Verhältnis von ca. 3/1 vor (Fig. 4).

Für den an N(3) und N(8) koordinierten Komplex (Hauptisomer) wird eine Kopplungskonstante $J_{6,7}$ im Pyrazin-Ring von 2.6 Hz gefunden (1.7 Hz im Liganden, 1.7 Hz im N(1)/N(3) koordinierten "Neben"-Isomeren). Im Vergleich zum freien Liganden und zum N(1)/N(3) koordinierten Isomer ist die Resonanz von H(6) im Hauptisomer deutlich zu hohem Feld, die von H(7) stark zu tiefem Feld verschoben, was beides für Koordination am Pyrazin-Zentrum N(8) spricht. Sind beide Metallfragmente an den Stickstoffatomen des Pyrimidin-Ringes koordiniert wie im Neben-Isomer, so ist erwartungsgemäß die Tieffeldverschiebung von H(2) besonders signifikant; im Vergleich zum einkernigen Pteridin-Komplex sind alle anderen Protonenabsorptionen nur geringfügig zu tiefem Feld verschoben. Die Koordination des Metallfragmentes im Pyrimidin-Ring beeinflußt die chemische Verschiebung von H(4) nur noch wenig; wie sich aus der Intensität des Signals bei 10.21 ppm ergibt, überlagern sich die Signale der H(4)-Protonen der beiden bei -10°C unterscheidbaren Isomeren. Entsprechend zeigt dieses Proton bei Raumtemperatur *keine* Verbreiterung, die Schärfe des Resonanzsignals ist wie beim 1,4,5-Triazanaphthalin-Komplex ein weiteres Argument für die Zuordnung zu der dem peri-Bereich am entferntesten stehenden CH-Gruppe.

Die beiden fluktuierenden Verbindungen $(\text{pte})\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und $(1,4,5\text{-tan})\text{W}(\text{CO})_5$ befinden sich in einer koordinativen Konkurrenzsituation zwischen Zentren mit besserer σ -Bindung und besserer π -Rückbindung. Im 1,4,5-Triazanaphthalin ist die basischste Stelle das Stickstoffzentrum N(5), die bessere π -Rückbindung ist dagegen am Stickstoffzentrum N(4) möglich [12]. NMR-spektroskopisch wird beobachtet, daß das an N(5) koordinierte Isomer bei -40°C als Hauptbestandteil vorliegt (4), und zwar im Verhältnis von 3/1 gegenüber dem an N(4) koordinierten Isomer.

Im Vergleich zum 1,4,5-Triazanaphthalin ist Pteridin die schwächere Base, aber besser π -rückbindend [12]. Im zweikernigen Komplex wird auch hier Fluktuation zwischen den beiden peri-Stickstoffzentren N(1) und N(8) beobachtet, N(1) ist das basischere Zentrum und N(8) besser π -rückbindend. Bei -10°C liegt hier jedoch das an N(3) und N(8), also an einem Pyrazin-Stickstoff koordinierte Isomer im Überschuß vor (5).



Cyclische Voltammetrie

Bei den vorliegenden Verbindungen sind besonders die Reduktionspotentiale von Interesse, da sie Rückschlüsse auf die energetische Lage und durch Koordination bedingte Veränderungen des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der Liganden zulassen. Die Oxidation der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexe ist generell irreversibel (Dissoziation) mit anodischen Peakpotentialen bei +1.1 V gegen Kalomelektrode

Tabelle 3

Reduktionspotentiale (V vs. SCE) von Pteridin und Deazaderivaten sowie von ihren Wolframpenta-carbonyl-Komplexen

Verbindung	E_{red}	ΔE_{red}^d
npt ^b	-1.72	
(npt)W(CO) ₅ ^b	-1.39 ^c	0.33 ^c
(npt)W ₂ (CO) ₁₀ ^b	-0.95	0.77
quin ^e	-1.62	
(quin)W(CO) ₅ ^e	-1.14	0.48
1,4,5-tan	-1.38	
(1,4,5-tan)W(CO) ₅	-0.97	0.41
1,4,6-tan	-1.39	
(1,4,6-tan)W(CO) ₅	-1.08	0.31
(1,4,6-tan)W ₂ (CO) ₁₀	-0.61	0.78
pte	-1.10	
(pte)W(CO) ₅	-0.75 ^c	0.35 ^c
(pte)W ₂ (CO) ₁₀	-0.37 ^c	0.73 ^c

^a Messungen in Acetonitril/0.1 M Bu₄N⁺ ClO₄⁻ bei 100 mV/s, wenn nicht anders angegeben. ^b Messungen in 1,2-Dichlorethan/0.1 M Bu₄N⁺ ClO₄⁻ bei 100 mV/s. ^c Kathodische Peakpotentiale für irreversible Prozesse. ^d Differenz zwischen kathodischen Peakpotentiale von Komplex und Ligand. ^e Daten aus Lit. 24.

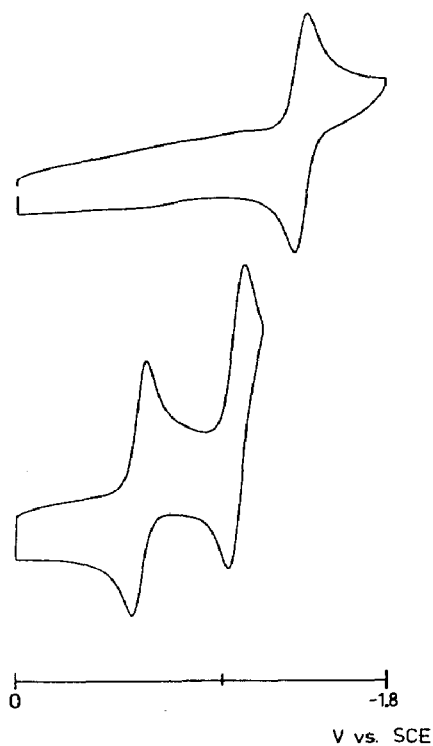


Fig. 5. Cyclovoltammogramme (Reduktion) von 1,4,6-Triazanaphthalin (oben) und (1,4,6-tan)W₂(CO)₁₀ (unten) in Acetonitril/0.1 M TBAP.

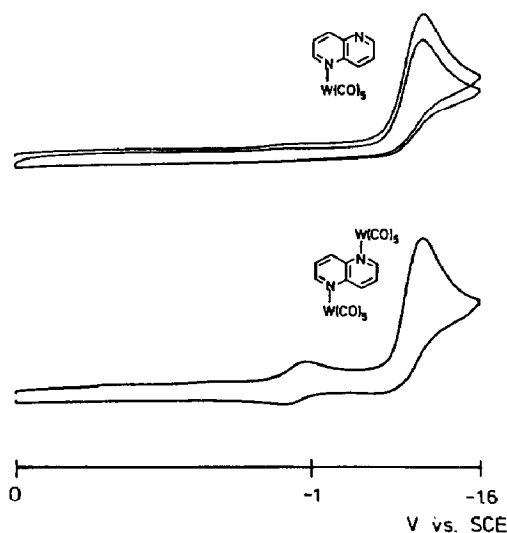


Fig. 6. Cyclovoltammogramm (Reduktion) von $(npt)W(CO)_5$ und größtenteils dissoziierten $(npt)W_2(CO)_{10}$ in 1,2-Dichlorethan/0.1 M TBAP.

[36]. Die für Liganden und Komplexe erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

In Einklang mit den Erwartungen [30,37] findet man in Abwesenheit von Elektrontransfer [38] die Reduktionspotentiale der ein- und insbesondere der zweikernigen Komplexe kathodisch verschoben relativ zu den Werten für die freien Liganden. Alle Di-, Tri- und Tetraazanaphthalin-Liganden sind unter den angegebenen Bedingungen reversibel reduzierbar [12,14,39]; bei den einkernigen $W(CO)_5$ -Komplexen [32,40] gilt dies nur für die beiden Triazanaphthalin-Systeme. Lösungen des dissoziationslabilen zweikernigen, vermutlich 4,6-koordinierten 1,4,6-Triazanaphthalin-Komplexes zeigen zwei reversible Reduktions-Stufen von zweikerniger Verbindung und von durch Dissoziation entstandenem einkernigem Komplex (Fig. 5).

Während der einkernige Komplex des 1,5-Naphthyridins irreversibel reduziert wird, zeigt der in Lösung zwar zum großen Teil dissoziierte zweikernige Komplex reversibles Reduktionsverhalten (Fig. 6). Die Stabilität des zweikernigen Reduktionsproduktes, des Radikalanionkomplexes [37], wird im weiteren auch ESR-spektroskopisch belegt.

Im Falle des wenig basischen und hochgradig ambidenten Pteridin-Liganden sind sowohl ein- als auch zweikerniger Komplex nur irreversibel reduzierbar.

ESR-Spektren

Den elektrochemischen Messungen zufolge lassen sich einige der Komplexe reversibel reduzieren. Im folgenden wird auf ESR-Spektren des zentrosymmetrischen zweikernigen Radikalanion-Komplexes des 1,5-Naphthyridins (Fig. 7) und eines Pteridin-Komplexes eingegangen.

Um Voraussagen über das Verhalten der Kopplungskonstanten bei Komplexierung treffen zu können, wurde für das 1,5-Naphthyridin-Radikalanion eine Hückel-MO-Störungsrechnung unter Einschluß des McLachlan-Formalismus [41]

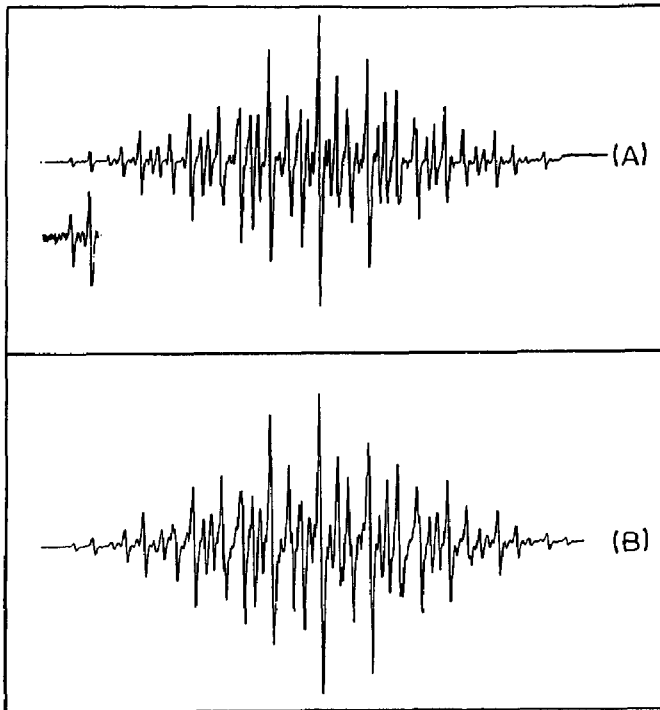


Fig. 7. (A) ESR-Spektrum des Radikalanions von $(npt)W_2(CO)_{10}$ (Gegenion K^+) mit verstärktem Randbereich; (B) Simulation mit Hilfe der in Tab. 4 aufgeführten Kopplungskonstanten und einer Linienbreite von 0.046 mT.

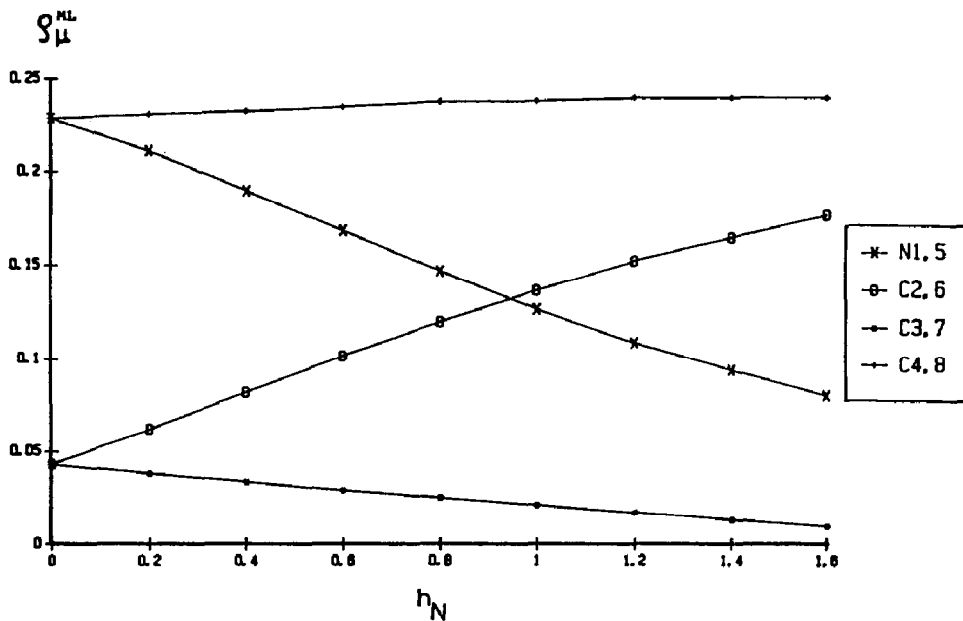


Fig. 8. Spindichten nach McLachlan für die Ringzentren von 1,5-Naphthyridin in Abhängigkeit vom Coulomb-Integralparameter h_N .

Tabelle 4

Kopplungskonstanten a (mT) und g -Faktoren des 1,5-Naphthyridin-Anions^a und seines Decacarbonyldiwolfram-Komplexes sowie der isomeren Chinoxalin-Systeme^b

Radikalanion	$a(\text{H}_{2,6})$	$a(\text{H}_{3,7})$	$a(\text{H}_{4,8})$	$a(^{14}\text{N})$	$a(^{183}\text{W})^c$	g
npt ⁻ ^a	0.295	0.169	0.578	0.336		2.0030
(npt ⁻)W ₂ (CO) ₁₀	0.359	0.134	0.566	0.359	0.093	2.0043
quin ⁻ ^b				0.570		2.0030
(quin ⁻)W ₂ (CO) ₁₀ ^b				0.708	0.249	2.0056

^a Lit. 43. ^b Lit. 23, dort auch Angaben zur ¹H-Hyperfeinstruktur. ^c $I = 1/2$, natürliche Häufigkeit 14.4%.

vorgenommen; die Metall-Koordination wird dabei durch Variation des Coulomb-Integral-Parameter h_{N} berücksichtigt (Fig. 8) [37,40,42].

Es zeigt sich, daß bei Zunahme von h_{N} (entsprechend einer Metall-Koordination an N) vor allem die π -Spindichte an den Stickstoffatomen, aber auch an CH(3,7) absinkt, während diejenige an den *ortho*-ständigen CH-Zentren 2 und 6 stark zunimmt; die CH(4,8)-Zentren sind demnach kaum verändert. Da die π -Spindichten in planaren π -Radikalen näherungsweise proportional zu den Kopplungskonstanten a_{N} und a_{H}^{CH} sind [43], ist im Vergleich von Ligand- und Komplex-Radikalanion eine Zuordnung aufgrund des berechneten Störungsverhaltens möglich. Berücksichtigt man noch die Tatsache, daß allein die Koordination eines W(CO)₅-Fragmentes eine Vergrößerung der Stickstoff-Kopplungskonstante um ca. 20% zur Folge hat [23,42], dann spiegelt der Vergleich in Tabelle 4 tatsächlich das berechnete Verhalten wider: $a(\text{H}(2,6))$ nimmt durch Koordination stark zu, $a(\text{H}(3,7))$ nimmt leicht ab, $a(^{14}\text{N})$ nimmt weniger zu (7%) als der Koordination entspricht, und $a(\text{H}(4,8))$ ist kaum verändert.

Wegen der geringen Spindichte an den N-Zentren ist auch die ¹⁸³W-Isotopenkopplung klein; das Verhältnis $K = a_{\text{W}}/a_{\text{N}}$ ist mit 0.26 kleiner als der übliche Wert von 0.333 [42], was mit der räumlichen Interferenz (peri-Wechselwirkung mit C-H) und einer dadurch etwas geringeren Spinpolarisation des Metallzentrums zusammenhängen kann. Der g -Faktor ist erwartungsgemäß wegen des großen Spin-Bahn-Kopplungsfaktors von Wolfram im Komplex größer als im Ligand-Radikal [37,42,44,45], die Anhebung ist jedoch geringer als beim isomeren Chinoxalin-System [23] wegen der geringeren Spindichte ($= c_{\text{N}^2}$) am Metall-koordinierenden Stickstoffzentrum [12].

Auch vom zweikernigen Pteridin-Komplex konnte in THF ein wenig beständiges Radikalanion ESR-spektroskopisch beobachtet werden, obwohl die elektrochemische Reduktion in Acetonitril irreversibel verläuft. Wegen der niedrigen Symmetrie was keine Hyperfeinstruktur-Analyse des ESR-Spektrums möglich [12], ähnlich wie bei den Triazanaphthalin-Systemen sind hierzu ENDOR-Experimente und gegebenenfalls Markierungs-Studien erforderlich [46]. Auch hier äußerte sich jedoch die Metallkoordination in einer Erhöhung des g -Faktors von $g = 2.0035$ [12] auf $g = 2.0069$. Diese große Verschiebung muß auf Koordination von W(CO)₅ an den Zentren N(5) und/oder N(8) mit großer π -Elektronendichte im Anion zurückgeführt werden [47,48]; eine Umlagerung [38] von (N(3), N(1) \leftrightarrow N(8))-Koordination im Neutralkmolekül zu (N(5), N(8))-Koordination im Anion ist nicht auszuschließen, da ja auch bei der reduktiven Silylierung des Pteridins ein 5,8-Dihydro-Isomer erhalten wurde [12].

UV/VIS-Absorptionsspektren

Die vorliegenden Verbindungen sind Komplexe eines elektronenreichen Metallfragments ("W⁰") mit sehr leicht reduzierbaren, π -elektronenarmen Liganden. Solche Komplexe zeichnen sich durch niederenergetische Elektronenübergänge mit MLCT-(Metall-Ligand-Charge-Transfer)-Charakter aus; man versteht darunter die Anregung eines Elektrons von einem metallzentrierten, besetzten (d)-Orbital in ein Ligand-zentriertes, unbesetztes MO, etwa ein π^* -Niveau [49,50]. Zu unterscheiden hiervon sind die "Ligandenfeld"-Übergänge ($d \rightarrow d$), welche hier wie auch bei anderen Komplexen $W(CO)_5L$ um 400 nm zu liegen kommen [32,36,51].

Die langwelligen Charge-Transfer-Absorptionsmaxima der hier vorgestellten Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Als Solvensparameter (E^*_{MLCT}) wurden die für (bpy)W(CO)₄ abgeleiteten Werte von Manuta und Lees [52] verwendet ($E^*_{MLCT} = 0.00$ für iso-Oktan, 1.00 für DMSO).

Wie Tabelle 5 zeigt, sind die Absorptionsmaxima der CT-Banden extrem lösungsmittelabhängig [53], der (1,4,5-Triaza-naphthalin)pentacarbonylwolfram-Komplex beispielsweise ist in iso-Oktan blauviolett und in DMF orangegeb. Nicht alle Komplexe konnten diesen Gesamt-Effekt zeigen, da einige der Zweikernkomplexe in iso-Oktan unlöslich sind oder in polaren Lösungsmitteln dissoziieren; bei einigen einkernigen Komplexen sind MLCT- und LF-Banden bei etwa 400 nm = 25 000 cm⁻¹ überlagert.

Das Zustandekommen und Ausmaß von Solvatochromie ist für W(CO)₅-Komplexe heterocyclischer Liganden ausführlich und konsistent dargestellt worden [50,53]. Die im Vergleich mit anderen ein- und zweikernigen W(CO)₅-Komplexen außerordentlich hohe Solvatochromie des einkernigen 1,4,5-Triazanaphthalin- und Pteridin-Komplexe [53] sowie der zweikernigen Pteridin-Systems [50] beruht vermutlich auch auf der Unsymmetrie dieser Verbindungen (permanentes Dipolmoment). Die beiden fluktuierenden Systeme sollten MLCT-Banden der beiden jeweiligen Stellungsisomeren zeigen, eine Bandenverbreiterung ist allerdings nicht feststellbar (Fig. 9).

Tabelle 5

MLCT-Absorptionsmaxima $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) von Wolframpentacarbonyl-Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln

Komplex	Lösungsmittel (E^*_{MLCT}) ^a				
	i-Oktan (0.00)	Toluol (0.30)	THF (0.59)	Aceton (0.82)	DMF (0.95)
(npt)W(CO) ₅	22780 ^b	^c	^c	^c	^c
(npt)W ₂ (CO) ₁₀	19720 ^b	(Dissoziation)			
(1,4,5-tan)W(CO) ₅	17760	19800	21140	23090	23420
(1,4,6-tan)W(CO) ₅	20790 ^d	22570	^c	^c	^c
(1,4,6-tan)W ₂ (CO) ₁₀	^e	1870	(Dissoziation)		
(pte)W(CO) ₅	18420 ^d	20040	22990	23040	
(pte)W ₂ (CO) ₁₀	^e	16560	18620	19305	20120 ^e

^a Lösungsmittelparameter [52]. ^b In Cyclohexan. ^c MLCT-Bande wird von der LF-Bande ($d \rightarrow d$) überlagert. ^d In n-Hexan. ^e Unlöslich. ^f In Acetonitril (0.90) [53].

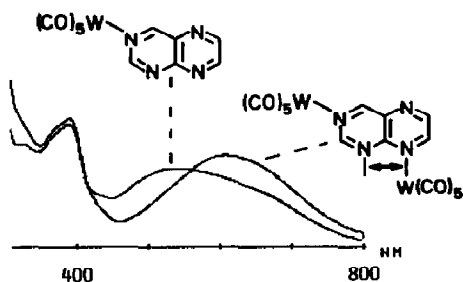


Fig. 9. Absorptionsspektren von $(pte)W_2(CO)_{10}$ und $(pte)W(CO)_5$ in Toluol.

Tabelle 6

Parameter der Gleichung $\bar{\nu} = A + B \cdot E^*_{MLCT}$ für die Solvatochromie vom Wolframpentacarbonyl-Komplexen

Komplex	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})	r^a
$(N(1) \leftrightarrow N(4)-1,4,5-tan)W(CO)_5$	17820	6060	0.998
$(N(3)-pte)W(CO)_5$	18430	6210	0.962
$(N(3),N(1) \leftrightarrow N(8)-pte)W_2(CO)_{10}$	15020	5410	0.984

^a Korrelationskoeffizient.

In Tab. 6 ist die Solvatochromie der drei ausreichend charakterisierbaren Carbonyl-Komplexe numerisch dargestellt, dazu sind die Absorptionsmaxima ν_{MLCT} als lineare Funktion eines Solvensparameters [52] betrachtet worden.

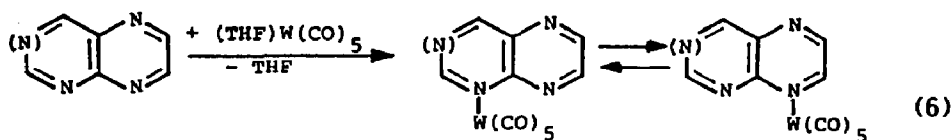
Erwartungsgemäß benötigen die zweikernigen Komplexe niedrigere Anregungsenergien als entsprechende einkernige Vertreter; Fig. 9 zeigt die Absorptionsspektren des ein- und des zweikernigen Pteridin-Komplexes in Toluol.

Generell korrelieren die MLCT-Anregungsenergien (Tab. 5) mit den Reduktionspotentialen der Komplexe (Tab. 3), da die Lage des jeweiligen metallzentrierten HOMO nur wenig verändert ist. Man erhält dabei folgende Reihe für die Energie der Absorptionsmaxima: $(pte)W_2(CO)_{10} < (1,4,6-tan)W_2(CO)_{10} < (1,4,5-tan)W(CO)_5 \sim (pte)W(CO)_5 \sim (npt)W_2(CO)_{10} < (1,4,6)W(CO)_5 < (npt)W(CO)_5$. Der zweikernige Komplex des stärksten π -Akzeptors Pteridin zeigt in dieser Serie das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum (Fig. 9).

Zusammenfassung

Die hier vorgestellten ein- und zweikernigen Komplexe aus π -elektronenarmen, zum Teil hochgradig ambidenten Heterocyclen und dem elektronenreichen d^6 -Metallfragment $W(CO)_5$ befinden sich teilweise in einer koordinativen Konkurrenz-Situation; es existieren einerseits eher basischere und andererseits besser π -rückbindende Stickstoffzentren (Formel 6). [12]. Ist in peri-Stellung zu einem Koordinationszentrum eine weitere Azaposition im Liganden enthalten, dann kann 1H -NMR-spektroskopisch in Lösung fluktuierendes Verhalten festgestellt werden. Durch Tieftemperatur-NMR-Messungen war es möglich, die beiden Stellungs-Isomeren nebeneinander zu beobachten und zu identifizieren, die Gleichgewichtskon-

stanten und die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse konnten so eindeutig festgelegt werden.



bessere σ -Bindung bessere n -Rückbindung

Eine wichtige Eigenschaft dieser Metallkomplexe sind ihre verhältnismäßig positiven Potentiale für zum Teil reversible Reduktion zu stabilen Radikalanionen. Im Fall des inversionssymmetrischen Zweikernkomplexes von 1,5-Naphthyridin wurde das ESR-Spektrum vollständig analysiert und das Resultat mit HMO-McLachlan-Rechenergebnissen korreliert. Metall(0)-Koordination an den hier verwendeten π -elektronenarmen Stickstoffheterocyclen äußert sich weiterhin durch intensive Charge-Transfer-Absorptionen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Diese CT-Banden kommen durch den symmetrieerlaubten Übergang von Elektronen aus Metall- d -Orbitalen zum Ligand- π^* -Orbital zustande und zeigen hier eine besonders stark ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit.

Die charakteristischen, mit dem MLCT verbundenen spektroskopischen Eigenschaften der vorgestellten Komplexe erleichtern es somit, den Charakter der Metall-Ligand-Bindung sowie die Koordinationsstelle am Liganden auch in sehr schwierigen Fällen zuverlässig festzulegen. Es ist damit gelungen, erste metallorganische Komplexe des Stammsystems der Pterine zu erhalten, wobei sich die Eignung des starken π -Akzeptors Pteridin zur Komplexierung mit π -elektronenreichen Metallen herausstellt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter gereinigtem Argon als Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argon getrocknet und frisch destilliert verwendet. Die Erzeugung des $W(CO)_5(THF)$ Solvates [25,26] erfolgte durch Bestrahlen des Hexacarbonyls in einem Falling-Film-Photoreaktor aus Quarzglas (Normag), als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 der Quarzlampen GmbH (Hanau).

IR-Spektren im $C\equiv O$ -Streckschwingungsbereich wurden in THF-Lösung (Schichtdicke 0.2 mm, NaCl-Fenster) an einem Gerät Jasco A 100 aufgenommen. Zur Aufnahme der 1H -NMR-Spektren dienten Spektrometer Bruker WH 270 und WH 300 (interner Lösungsmittelstandard); die Messungen wurden von Bediensteten des Instituts für Organische Chemie der Universität Frankfurt vorgenommen [38]. Elektronenspektren wurden in 1 cm-Küvetten mit einem Gerät Shimadzu UV 160 registriert. Cyclovoltametrische Messungen erfolgten in einer Zelle mit Dreielektrodenkonfiguration an einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode in bezug auf eine gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE). Elektrolyt war eine 0.1 molare Lösung von mehrfach umkristallisiertem und Hochvakuum-getrocknetem Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in getrockneten Lösungsmitteln (Acetonitril oder 1,2-Dichlorethan). Als Geräte wurden ein Potentiostat PAR 363 und ein Spannungsgene-

rator Bank VSG 72 verwendet. ESR-Untersuchungen erfolgten an Radikalanion-Komplexen, die aus Neutralverbindungen durch Reduktion mit destilliertem Kalium in THF in evakuierten, abgeschmolzenen Glasapparaturen hergestellt wurden. Verwendet wurde ein Spektrometer Varian E 9, zur Eichung von Kopplungskonstanten und g -Faktoren (Doppelcavity-Technik) diente eine Lösung von Perylen-Radikalanion in 1,2-Dimethoxyethan [54]. Die Computer-Simulation erfolgten mit Hilfe eines beschriebenen Programms [55]. Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt durchgeführt. Die Liganden Pteridin [56], 1,4,6-Triazanaphthalin [57] und 1,5-Naphthyridin [58] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung einkerniger Komplexe

0.35 g (1 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 80 ml THF 3 h lang bestrahlt. Der gelbe Solvenskomplex [25,26] wird zu 0.13 g (1 mmol) des Liganden gegeben, worauf sich die Lösungen orange bis rot färben. Nach etwa einer Stunde wird das Lösungsmittel entfernt, überschüssiges $W(CO)_6$ vom Rückstand im Hochvakuum absublimiert, in Toluol aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und eingeeengt. Man erhält die Komplexe in 50–90%iger Ausbeute. Im Falle des schwach basischen Pteridins wird die Reaktion 24 h lang unter Eiskühlung durchgeführt, trotzdem zeigt das Produkt elementaranalytisch thermische Zersetzung an.

(1,5-Naphthyridin)pentacarbonylwolfram. Analyse: $C_{13}H_6N_2O_5W$ (454.01); ber. (gef.) C, 34.39 (34.66); H, 1.33 (1.56); N, 6.17 (5.99%).

(1,4,5-Triazanaphthalin)pentacarbonylwolfram. Analyse: $C_{12}H_5N_3O_5W$ (455.04); ber. (gef.) C, 31.67 (31.30); H, 1.11 (1.39); N, 9.23 (8.84%).

(1,4,6-Triazanaphthalin)pentacarbonylwolfram. Analyse: $C_{12}H_5N_3O_5W$ (455.04); ber. (gef.) C, 31.67 (31.64); H, 1.11 (1.33); N, 9.23 (9.17%).

(Pteridin)pentacarbonylwolfram. Analyse: $C_{11}H_4N_4O_5W$ (456.03); ber. (gef.) C, 28.97 (27.51); H, 0.88 (1.29); N, 12.29 (9.41%).

(μ -1,5-Naphthyridin)decacarbonyldiwolfram

0.7 g (2 mmol) Hexacarbonylwolfram werden wie oben beschrieben zum THF-Solvenskomplex umgesetzt. Zu dieser Lösung werden 0.45 g (1 mmol) (1,5-Naphthyridin)pentacarbonylwolfram gegeben, die Lösung bleibt unverändert gelb. Nach 1 h wird das Lösungsmittel entfernt, worauf ein orangefarbener Rückstand verbleibt. Nachdem überschüssiges $W(CO)_6$ absublimiert ist, können 470 mg des orangefarbenen Produkts isoliert werden. Der Komplex ist luftbeständig, dissoziiert jedoch rasch in Lösung sowie bei geringfügigem Erwärmen.

Analyse: $C_{18}H_6N_2O_{10}W_2$ (777.95); ber. (gef.) C, 27.79 (28.98); H, 0.78 (1.36); N, 3.60 (3.77%).

Die gleiche Vorgehensweise führt mit 1,4,5-tan nur zur Isolation des einkernigen Komplexes, mit 1,4,6-tan entsteht ein sehr labiler brauner Zweikernkomplex.

(μ -Pteridin)decacarbonyldiwolfram

0.7 g (2 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 80 ml absoluten THF 3 h lang bestrahlt, worauf 0.13 g (1 mmol) Pteridin zugefügt werden. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang unter Eiskühlung gerührt, das Lösungsmittel entfernt und überschüssiges Hexacarbonylwolfram im Hochvakuum absublimiert. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand in THF gelöst und mit Hexan in der Kälte ausgefällt

(Ausbeute 180 mg = 23%). Der Komplex ist thermisch labil, eine korrekte Elementaranalyse konnte daher nicht erhalten werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 (a) R.L. Blakley und S.J. Benkovic (Hrsg.), *Folates and Pterins*, Vol. 1 und 2, Wiley, New York, 1984 und 1985; (b) W. Pfeleiderer, *ibid.*, S. 43.
- 2 K.G. Scrimgeour in W. Pfeleiderer (Hrsg.), *Chemistry and Biology of Pteridines*, de Gruyter, Berlin, 1975, S. 731.
- 3 E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1986, S. 632.
- 4 T.W. Hambley, H.K. Chan und I. Gonda, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2103, oder P.A. Sutton, V. Cody und G.D. Smith, *ibid.*, 108 (1986) 4155.
- 5 K.V. Rajagopalan, S. Kramer und S. Gardlik, *Polyhedron*, 5 (1986) 573.
- 6 J.L. Johnson, B.E. Hainline, K.V. Rajagopalan und B.H. Arison, *J. Biol. Chem.*, 259 (1984) 5414.
- 7 S.J.N. Burgmayer und E.I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8310.
- 8 T. Kohzuma, A. Odani, Y. Morita, M. Takani und O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3854.
- 9 T.A. Dix und S.J. Benkovic, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 101.
- 10 K.R. Dixon, D.J. Eadie und S.R. Stobart, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4318. Vgl. hierzu auch S.K. Kang, T.A. Albright und C. Mealli, *ibid.*, 26 (1987) 3158, oder T.E. Reed und D.G. Hendricker, *J. Coord. Chem.*, 2 (1972) 83.
- 11 K.B. Wiberg und T.P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7154.
- 12 C. Bessenbacher und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 37.
- 13 R. Stewart, *The Proton: Applications to Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1985.
- 14 J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, W. Pfeleiderer und D.J. Brown, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1275.
- 15 G.R. Newkome und W.W. Paudler, *Contemporary Heterocyclic Chemistry*, Wiley, New York, 1982.
- 16 Vgl. Y. Yano, M. Oshima, I. Yatsu, S. Sutoh, R.E. Vasquez, A. Kitani und K. Sasaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1985) 753.
- 17 C. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 216.
- 18 J.I. DeGraw, H. Tagawa, P.H. Christie, J.A. Lawson, E.G. Brown, R.L. Kisliuk und Y. Gaumont, *J. Heterocyclic Chem.*, 23 (1986) 1.
- 19 Y. Yano, T. Sakaguchi und M. Nakazato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1984) 595.
- 20 J. Spanget-Larsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1985) 417.
- 21 D.D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965.
- 22 S. Ernst, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3578.
- 23 W. Kaim, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 910.
- 24 W. Kaim, S. Kohlmann, A.J. Lees und M.M. Zulu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 25 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 26 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 27 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chim. Acta*, 101 (1985) L21.
- 28 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 29 J.D. Memory und N.K. Wilson, *NMR of Aromatic Compounds*, Wiley, New York, 1982.
- 30 R. Groß und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 498.
- 31 R. Groß und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 347.
- 32 B. Olbrich-Deußner und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 335.
- 33 E.C. Alyea, J. Malito, S.D. Ernst, W. Kaim und S.J. Kohlmann, *Polyhedron*, im Druck.
- 34 M.J. Bermejo, J.I. Ruiz, X. Solans und J. Vinaixa, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4385.
- 35 S. Matsuura und T. Goto, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1173.
- 36 M.M. Zulu und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1139.

- 37 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187.
- 38 B. Olbrich-Deußner, R. Groß und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 155.
- 39 J. Armand und J. Pinson in R.R. Gupta (Hrsg.), *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Wiley, New York, 1984.
- 40 W. Kaim, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 801.
- 41 A.D. McLachlan, *Mol. Phys.*, 3 (1960) 233.
- 42 S. Kohlmann und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3442, oder W. Kaim, *ibid.*, 23 (1984) 504.
- 43 F. Gerson, *High Resolution E.S.R. Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 44 W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 317.
- 45 W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3365.
- 46 H. Kurreck, M. Bock, N. Bretz, M. Elsner, H. Kraus, W. Lubitz, F. Müller, J. Geissler und P.M.H. Kroneck, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 737.
- 47 W. Kaim und S. Ernst, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5010.
- 48 S. Kohlmann, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1988.
- 49 (a) G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979, S. 70; (b) A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 50 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit*, 21 (1987) 50.
- 51 M.M. Zulu und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 85.
- 52 D.M. Manuta und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3825.
- 53 W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deußner, C. Bessenbacher und A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 215.
- 54 J.R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3702.
- 55 W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 281.
- 56 A. Albert, D.J. Brown und G. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, (1951) 474.
- 57 A. Albert und C. Pedersen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4683.
- 58 E.P. Hart, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1879.